



(16) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 325 752
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 88120802.9

(61) Int. Cl.: B01D 13/04 , B23K 26/00

(22) Anmeldetag: 13.12.88

(30) Priorität: 17.12.87 DE 3742770

(71) Anmelder: Akzo N.V.
Postbus 9300 Velperweg 76
NL-6800 SB Arnhem(NL)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.08.89 Patentblatt 89/31

(72) Erfinder: Flottmann, Thomas, Dr. Dipl.-Phys.
Hirschbachweg 3
D-6112 Gross-Zimmern(DE)
Erfinder: Tretzel, Joachim, Dr. Dipl.-Chem.
Bassenbacher Weg 45
D-6760 Aschaffenburg(DE)

(61) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(74) Vertreter: Fett, Günter
Akzo Patente GmbH Kasinostrasse 18 - 23
D-5600 Wuppertal 1(DE)

(54) Mikro/Ultrafiltrationsmembranen mit definierter Porengröße durch Bestrahlung mit gepulsten Lasern und Verfahren zur Herstellung.

(55) Flachmembran aus Folien von organischen Polymeren, Glas oder keramischen Werkstoffen, mit trichterförmig sich verjüngenden Poren definierter Porengröße, mit einer Streuung von weniger als 10 % und Anordnung der Poren in einem Muster nebeneinanderliegender Reihen, dadurch gekennzeichnet, daß die mittleren Porendurchmesser 0,05 bis 10 µm betragen und die Poren muster in einer regelmäßig begrenzten Fläche gleichmäßig angeordnet sind und zwischen den einzelnen Poren verbleibende Stege unterschiedliche Höhe in der Ebene parallel zur Dickenausdehnung des Folienmaterials aufweisen. Sie wird hergestellt durch Erosion der Poren unter Verwendung eines oder mehrerer Intensitätsmodulierter Laserstrahlen und fortlaufendem Transport der Folie an dem oder den Lasern vorbei, mit einer Pulslänge von 1 bis 1000 ns.



Figur 3a

EP 0 325 752 A1

Mikro-/Ultrafiltrationsmembranen mit definierter Porengröße durch Bestrahlung mit gepulsten Lasern und Verfahren zur Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Flachmembran aus Folien von organischen Polymeren, Glas oder keramischen Werkstoffen, mit trichterförmig sich verjüngenden Poren definierter Porengröße, mit einer Streuung von weniger als 10 % und Anordnung der Poren in einem Muster nebeneinanderliegender Reihen und ein Verfahren zur Herstellung von Flachmembranen aus Folien von organischen Polymeren, Glas oder keramischen Werkstoffen durch Erosion der Poren durch Verwendung eines oder mehrerer gepulster Laser und fortlaufenden Transport der Folie an dem oder den Lasern vorbei.

Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen mit einheitlichem Porendurchmesser besitzen einige Vorteile gegenüber herkömmlichen Membranen mit einer breiten Verteilung von Porendurchmessern. Stoffe mit einem Durchmesser, der größer als derjenige der Poren ist, werden mit Sicherheit zurückgehalten, während für Stoffe geringerer Größe ein gleichmäßiger, schneller Durchlaß gewährleistet wird. Die definierte Porengröße ermöglicht z.B. interessante Anwendungen in der biomedizinischen und biotechnologischen Technik.

Bei der Dialyse muß die Lachgröße für den Durchgang der Solute (z.B. Elektrolyte, Glukose, Harnstoff, Kreatin, Barbiturate) ausreichend sein, während Kolloide und korpuskulare Bestandteile (Eiweiß, Fette, Blutzellen, Bakterien und Viren) zurückgehalten werden sollen. Hierfür muß die Trenngrenze etwa beim Molekulargewicht 60 000 liegen. Mit definierten Porendurchmessern kann eine wesentliche Verbesserung von heutigen Dialysemembranen erzielt werden. Im Porenbereich 50 - 4000 nm ist die Trennung von spezifischen Proteinen möglich. Noch größere Poren mit um-Abmessungen liegen im Bereich der Größe von biologischen Zellen. Entsprechende Membranen könnten daher in der Krebstherapie eingesetzt werden. Der Porenbereich von 50 - 10 000 nm ist außerdem zur Trennung von Mikroorganismen (Bakterien und Viren) geeignet.

Auch in der Biotechnologie eröffnen sich viele Anwendungsmöglichkeiten für Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen mit definierter Porengröße. Hier kommt es darauf an, bestimmte biologisch aktive Substanzen an der Membranoberfläche haften zu lassen, während die Transportfähigkeit mit den erzeugten Produkten gut passieren können muß. Ähnliche Porengrößen wie für die oben beschriebenen biomedizinischen Anwendungen kommen dafür in Betracht.

Bisherige Verfahren zur Herstellung von Membranen mit definierter Porengröße beinhalteten das

mechanische Stanzen von Folien, den Ionenbeschluß in Verbindung mit chemischem Ätzen und das Bohren mit Lasern.

Die Prägwerkzeuge für das mechanische Stanzen werden durch Oberflächenrelief-Technik erstellt. Dabei wird photoempfindliches Material (Photoresist) mit Laserlicht belichtet, um die gewünschten feinen Muster auf der Oberfläche abzubilden. Nach der chemischen Entwicklung stehen diese als Oberflächenstrukturen im Photoresist zur Verfügung. Nun muß noch mit Elektroformtechnik ein metallenes Abbild der Photoresiststrukturen geschaffen werden. Ein derartiges Verfahren ist in der US-PS 4 852 412 beschrieben.

In einer anderen Technik werden Polymerfolien mit Ionenstrahlern hoher Energie durchschossen. Die Ionen hinterlassen Kanäle in der Folie, die nachher chemisch herausgeätzt werden. Die resultierende Lochverteilung ist zwar einheitlich im Durchmesser, aber statistisch auf der Fläche verteilt. Überlappende Spuren müssen Überdies nachträglich unter dem Mikroskop aussortiert werden. Hierzu kann auf die US-PS 3 303 085 und die US-PS 3 812 871 verwiesen werden.

Schließlich können einzelne Löcher auch direkt mit einem Laser in Folien aus verschiedenen Materialien (Metall, Polymer, Keramik, etc.) gebrannt werden. Verwendet wird im allgemeinen Infrarotes Licht von CO₂- oder Nd-YAG-Lasern. Die Wirkung beruht auf der Hitzeentwicklung des fokussierten Lichts, die an der Auftreffstelle das Material verdampfen läßt. Durch die thermische Wechselwirkung werden allerdings auch die stehenbleibenden Lochränder geschädigt, da das Material dort teilweise aufgeschmolzen wird. Lochdurchmesser unter 1 µm wurden auf diese Weise nicht erzielt. Damit große Folienstücke mit hoher Geschwindigkeit flächendeckend durchlöchert werden können, muß bei feststehenden Laserköpfen die Folie durch einen komplizierten Mechanismus unter dem Laserstrahl durchbewegt werden und der Strahl, korriktiert mit einer entsprechenden Elektronik, gepulst werden (vgl. beispielsweise US-PS 4 032 743).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine Flachmembran aus Folien von organischen Polymeren, Glas oder keramischen Werkstoffen herzustellen, wobei eine möglichst große Zahl von gleichen Poren - gegebenenfalls Gruppen von gleichen Poren - erzeugt wird. Die Herstellung soll dabei bei möglichst hoher Flächendeckung in relativ kurzer Zeit erfolgen. Außerdem sollen Flachmembranen zur Verfügung gestellt werden, die sich durch hohe Filtrationsleistung bei scharfer Trenngrenze auszeichnen.

Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Flachmembran aus Folien von organischen Polymeren, Glas oder keramischen Werkstoffen, mit trichterförmig sich verjüngenden Poren definierter Porengröße, mit einer Streuung von weniger als 10 % und Anordnung der Poren in einem Muster nebeneinanderliegender Reihen, dadurch gekennzeichnet, daß die mittleren Poredurchmesser 0,05 bis 10 µm betragen und die Parenmuster in einer regelmäßig begrenzten Fläche gleichmäßig angeordnet sind und zwischen den einzelnen Poren verbleibende Stege unterschiedliche Höhe in der Ebene parallel zur Dickenausdehnung des Folienmaterials aufweisen.

Organische Polymere, die für die Erfindung infrage kommen, sind beispielsweise Polyolefine, Polycarbonate, Polyester, Polyimide, PMMA, Polyformaldehyde, Polytetrafluorkohlenwasserstoffe, Cellulose, Silikonkautschuk.

Als Glas kommen für die Erfindung alle üblichen Glassorten infrage.

Keramische Materialien, die für die Erfindung eingesetzt werden können, sind oxidische und nichtoxidische Keramiken, beispielsweise Al_2O_3 , Si_3N_4 .

Die regelmäßig begrenzte Fläche kann jeder geometrisch definierten Fläche entsprechen. Aus Zweckmäßigskeitsgründen ist es bevorzugt, die Fläche als Quadrat, Rechteck oder Kreis auszubilden, insbesondere auch deshalb, weil die Ausführungen verfahrenstechnisch sich besonders einfach lösen lassen.

Die besondere Anordnung der Stege eröffnet besondere Möglichkeiten bei der Membranfiltration, je nachdem, ob von der engen oder weiten Trichterseite der Poren die Membran beaufschlagt wird.

Für die Tiefenfiltration bei relativ geringem Feststoffgehalt erfolgt diese dadurch, daß die Seite der Membran mit der weiteren Trichteröffnung beaufschlagt wird und die Stege mit geringerer Höhe ein Unterspül von zurückgehaltenen Teilchen ermöglichen.

Bei höheren Feststoffgehalten wird die Membran auf der Seite mit der engeren Trichteröffnung beaufschlagt und die herausstehenden Stege auf der Gegenseite wirken als Abtrapplanten für das Filtrat.

Zur Erhöhung der mechanischen Stabilität ist in einer besonderen Ausführungsform der Erfindung die Flachmembran auf ein weitporiges Stützmaterial aufgebracht. Dieses kann beispielsweise ein weitporiges Filtermaterial aus einem organischen Polymeren sein. Es kann aber auch eine dünne Metallfolie sein, die vor oder nach der Bestrahlung mit dem Laser mittels bekannter Techniken mit weitporigen Öffnungen, beispielsweise auf galvanischem Wege versehen ist. Bekannte Kombinationen von dünnen organischen Polymerfolien

und dünnen Metallfolien sind aus der DE-OS 38 20 801 bekannt.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Flachmembranen aus Folien von organischen Polymeren, Glas oder keramischen Werkstoffen durch Erosion der Poren durch einen oder mehrere gepulste Laser und fortlaufenden Transport der Folie an dem oder den Lasern vorbei. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß ein gleichmäßig räumlich Intensitätsmodullierter und von einer regelmäßigen Fläche begrenzter Laserstrahl auf die Folie mit einer Pulsdauer von 1 bis 1000 Nanosekunden gepulst wird.

Erfindungsgemäß ist es gelungen, mit dem Laser Membranen mit definierter Porengröße herzustellen.

Erfindungsgemäß wird in einem Verfahrensschritt jeweils ein ganzes Feld von mehreren tausend Löchern gleichzeitig gebohrt. Ein Laserstrahl mit räumlich ausgedehnter Strahlfäche wird in dieser Fläche intensitätsmoduliert, wobei die Stellen mit hoher Intensität den Löchern entsprechen und die Stellen mit geringer Intensität den stehenbleibenden Stegen zwischen den Löchern entsprechen.

Zu diesem Zweck wird entweder das Raster einer metallischen Lochmaske mittels eines Linsensystems optisch verkleinert mit dem Laser auf die Substratfolie abgebildet. Oder es wird die Kohärenz von zwei Laserwellenstrahlen ausgenutzt, um durch Überlagerung Interferenzstreifen zu erzeugen. Bei Überkreuzen von senkrecht zueinander stehenden Interferenzstreifen entsteht das gewünschte Lochmuster. Die Substratfolie wird bei beiden Verfahrensvarianten mit langsamer Geschwindigkeit unter dem feststehenden Laserkopf fortlaufend transportiert.

Die einzelnen Lochfelder sind durch größere Abstände auf der Folie voneinander getrennt. Dadurch wird die mechanische Stabilität der Membran bei gleichzeitiger hoher Flächendekkung gesteuert. Der erreichbare maximale relative Flächenanteil, der von der Lochfläche eingenommen wird, beträgt etwa 50 %, bezogen auf die gesamte Membran.

Der Materialabtrag erfolgt durch photochemisches Ätzen mit gepulsten Lasern. Dabei werden die Molekülbindungen des betreffenden Materials direkt durch Photonenabsorption gebrochen. Voraussetzung ist, daß das Substratmaterial bei der Laserwellenlänge genügend stark absorbiert. Die Laserpulse sind so kurz (<1000 ns), daß das zersetzte Material explosionsartig die Oberfläche verläßt. Die thermische Wechselwirkung der Laserstrahlung mit dem Membranmaterial ist dabei so gering, daß benachbartes, unbestrahltes Material nicht thermisch geschädigt wird. Das Resultat sind scharfe und glatte Lochränder, die aus unzerstörtem Ausgangsmaterial bestehen. Der Materialabtrag pro La-

Der Puls ist durch die Pulsennergie abstufbar und beträgt minimal etwa 100 nm (materialabhängig). Bedingt durch Lichtbeugungseffekte an Materialkanten verjüngen sich die Lochinnenabmessungen mit zunehmender Eindringtiefe der Strahlung; es bilden sich trichterförmige Strukturen aus. Im Falle der optischen Abbildung einer Lochmaske wird durch Näherrücken der Löcher auf der Maske in einer bestimmten Richtung erreicht, daß auf der erzeugten Membran die Stufen zwischen den Poren in dieser Richtung bezüglich der Folienoberfläche abgesenkt werden. Im Falle der Methode der gekreuzten Interferenzstreifen wird durch die aufeinanderfolgende abgestufte Materialabtragung in zueinander senkrechten Streifen erreicht, daß die senkrecht zueinander angeordneten Stufen alternierend eine unterschiedliche Höhe in der Ebene parallel zur Dickenausdehnung des Folienmaterials aufweisen.

Der photochemische Materialabtrag setzt erst nach Überschreiten einer gewissen Schwellenintensität pro Puls ein. Diese Schwellenintensität ist material- und wellenlängenabhängig und bestimmt die minimal abtragende Schichtdicke. Nach Überschreiten der Schwellenintensität nimmt mit zunehmender Pulsennergie die abgetragene Schichtdicke pro Puls nach einem nichtlinearen Zusammenhang zu. Insgesamt berechnet sich die abgetragene Schichtdicke D an den beleuchteten Substratstellen nach:

$$D = n \cdot a(I, \lambda, f, \alpha)$$

n = Zahl der Pulse

a = abgetragene Schichtdicke/Puls

I = Laserintensität

f = Laserfrequenz

α = Absorptionskoeff. des Materials bei der Laserwellenlänge λ

Die Frequenzabhängigkeit führt von der lichtabschirmenden Wirkung der herausfliegenden Materialfragmente über der Substratoberfläche her. Der minimal erzielbare Poredurchmesser ist abhängig von der verwendeten Laserwellenlänge λ . Bei der Methode der optischen Abbildung einer Lochmaske wird die Auflösung d durch die Beugungsbegrenzung gegeben:

$$d = \lambda / 2N$$

N = numerische Apertur der Abb.-optik

Bei der Methode der Interferenzstreifen ist die Auflösung gegeben durch:

$$d = \lambda / 2 \sin \theta$$

θ = Überlagerungswinkel der Teilstrahlen

Bei Verwendung der Interferenzmethode muß außerdem die Kohärenzlänge der verwendeten Laserstrahlung groß sein gegenüber den Abmessungen eines Lochfeldes.

6

Figur 1 zeigt schematisch den optischen Aufbau für die Erosion einer Folie, bei der die Intensitätsmodulation durch eine rechteckige Lochmaske bewirkt wird.

10

Figur 2 zeigt schematisch eine Anordnung von mehreren Lasern, die gleichzeitig räumlich versetzt auf eine jeweils regelmäßig begrenzte Fläche der Folie wirken.

15

Figur 3a zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von einem Ausschnitt aus einem Porenuster der erfundungsgemäßigen Membran.

20

Figur 3b ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer einzelnen Pore. Bei dieser ist deutlich die geringe Höhe der quer verlaufenden Stufen erkennbar.

25

Figur 4 zeigt schematisch den optischen Aufbau für die Erosion der Folie, bei der die Intensitätsmodulation durch streifenförmige Interferenz erzeugt wird.

30

Figur 5 zeigt den Ausschnitt aus einem typischen streifenförmigen Interferenzmuster (stark vergrößert).

35

Figur 6a zeigt schematisch das bei der Überkreuzung von streifenförmigen Interferenzen entstehende Lochmuster und die senkrecht zueinander laufenden Stufen mit alternierend unterschiedlicher Höhe.

40

Figur 6b zeigt schematisch einen Ausschnitt aus dem räumlichen Abbild der Oberflächenstruktur der durch Überkreuzte Interferenzen erzeugten Flachmembran. Hervorgehoben sind die Stufen mit alternierend unterschiedlicher Höhe.

45

In Figur 1 ist (1) der verwendete gepulste Excimerlaser, dessen Strahl durch ein optisches Linsensystem (2,3), in welches die Lochmaske (4) eingebracht ist, auf die zu behandelnde Folie (5) gerichtet ist.

50

In Figur 2 sind die verwendeten Laser (1) räumlich versetzt angeordnet und erzeugen, mittels einer die Strahlintensität modulierenden Vorrichtung (6), auf der Folie (5) ein Porenuster (7) in einer regelmäßig begrenzten Fläche.

55

In Figur 4 ist ein Laser (1), ein Filter (8) und eine Blende (9) dargestellt, durch die der Laserstrahl auf einen halbdurchlässigen Spiegel (10) sowie die Spiegel (11) und (12) gerichtet wird. Je nach dem Winkel der Überlagerung der Laserstrahlen werden Interferenzstreifen mit unterschiedlicher Periodenlänge auf der Folie (5) erzeugt.

60

In den Figuren 6a und 6b sind niedrig liegende Stufen mit (13a) und hoch liegende Stufen mit (13b) bezeichnet.

65

1. Ausführungsbeispiel

Eine Nickel-Lochmaske (Lochdurchmesser 100

μm) wird mit 308 nm Strahlung eines XeCl-Excimerlasers durch ein optisches Linsensystem im Maßstab 10 : 1 auf eine 10 μm dicke und 10 cm breite Polyimidefolie abgebildet (siehe Fig. 1). Bei einer Bestrahlungsintensität von 1 J/cm² pro Puls auf der Folie wird ein Lochmuster mit 100 Pulsen gebohrt. Die Pulsfrequenz des Lasers beträgt 200 Hz. Jeder Puls ist etwa 20 ns lang. Die erzeugten Lochfelder sind 2 x 1 cm groß mit Einzellöchern von 10 μm Durchmesser. Die Polymerfolie wird auf glatter Unterlage, bei konstantem Abstand zum Laserkopf, schubweise mit 1 cm/s vorwärts transportiert. Um die gesamte Breite der Folie abzudecken, werden 5 Laser in identischer Weise nebeneinander betrieben (siehe Fig. 2). Fig. 3 zeigt Ausschnitte aus dem erzeugten Parenmuster.

2. Ausführungsbeispiel

Der Strahl eines schmalbandigen KrF-Excimerlasers ($\lambda = 248$ nm, Bandbreite = 3 GHz) wird in zwei Teilstrahlen aufgeteilt und auf der Probenfolie aus Polyimid unter einem Winkel von 7° zur Überlagerung gebracht (siehe Fig. 4). Die entstehenden Interferenzstreifen haben eine Periode von ca. 1 μm (siehe Fig. 5). Bei einer Bestrahlungsintensität von 1 J/cm² pro Puls wird mit einem 20 ns langen Puls jeweils ein 1 x 1 cm großes Oberflächenrelief aus der Folie herausgelöst. Der Materialabtrag beträgt 0.5 μm. In einer anderen Bestrahlungsposition wird an der gleichen Stelle der Folie mit einem weiteren Puls eines anderen Lasers ein zweites Oberflächenrelief, dessen Streifen senkrecht zum ersten verlaufen, aufgeprägt. An den Überkreuzungsstellen resultiert ein 1 x 1 cm großes Feld von quadratischen Materialaushebungen von 1 μm Tiefe und 0.5 x 0.5 μm Breite am Lochgrund (siehe Fig. 6).

Die Membranfolie sollte zweckmäßig zur Wahrung ihrer mechanischen Stabilität ein zusammengesetztes System sein. Sie besteht aus einem Träger mit relativ großen Poren (z.B. gelöcherte Metallfolie mit Löchern >100 μm), auf die eine 1 μm dünne Polyimidschicht aufgebracht ist. Nach obigem Verfahren entstehen somit 0.5 x 0.5 μm große Durchlässe in der dünnen Polyimidschicht.

Zur kontinuierlichen Verarbeitung wird die kombinierte Folie mit 2 cm/0.1 s auf glatter Unterlage bei konstantem Abstand zum Laserkopf vorwärts transportiert. Die Pulsfrequenz der Laser ist dabei 20 Hz. Zur Bestrahlung der gesamten Folienbreite werden wiederum mehrere Laser parallel betrieben.

Ansprüche

- 5 1. Flachmembran aus Folien von organischen Polymeren, Glas oder keramischen Werkstoffen, mit trichterförmig sich verjüngenden Poren definiert er Porengröße, mit einer Streuung von weniger als 10 % und Anordnung der Poren in einem Muster nebeneinanderliegender Reihen, dadurch gekennzeichnet, daß die mittleren Poredurchmesser 0,05 bis 10 μm betragen und die Poren muster in einer regelmäßig begrenzten Fläche gleichmäßig angeordnet sind und zwischen den einzelnen Poren verbleibende Stege unterschiedliche Höhe in der Ebene parallel zur Dickenausdehnung des Folienmaterials aufweisen.
- 10 2. Flachmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die regelmäßig begrenzte Fläche ein Quadrat ist.
- 15 3. Flachmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die regelmäßig begrenzte Fläche ein Rechteck ist.
- 20 4. Flachmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die regelmäßig begrenzte Fläche ein Kreis ist.
- 25 5. Flachmembran nach Anspruch 1 oder einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Stege mit unterschiedlicher Höhe parallel in einer Richtung angeordnet sind.
- 30 6. Flachmembran nach Anspruch 1 oder einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die senkrecht zueinander angeordneten Stege alternierend eine unterschiedliche Höhe in der Ebene parallel zur Dickenausdehnung des Folienmaterials aufweisen.
- 35 7. Flachmembran nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Flachmembran auf ein weitporiges Stützmaterial aufgebracht ist.
- 40 8. Verfahren zur Herstellung von Flachmembranen aus Folien von organischen Polymeren, Glas oder keramischen Werkstoffen durch Erosion der Poren durch Verwendung eines oder mehrerer gepulster Laser und fortlaufenden Transport der Folie an dem oder den Lasern vorbei, dadurch gekennzeichnet, daß ein gleichmäßig räumlich Intensitätsmodulierter und von einer regelmäßigen Fläche begrenzter Laserstrahl auf die Folie mit einer Pulslänge von 1 bis 1000 Nanosekunden gepulst wird.
- 45 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die gleichmäßige räumliche Intensitätsmodulation durch überkreuzte, streifenförmige Interferenz erzeugt wird.
- 50 10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die gleichmäßige räumliche Intensitätsmodulation durch optische Abbildung einer Lochmaske erzeugt wird.

9

EP 0 325 752 A1

10

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie vor der Bestrahlung mit Laser auf ein weitporiges Stützsystem aufgebracht ist.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Folie eine Verbundfolie aus organischen Polymeren, Glas oder keramischen Werkstoffen mit einer dünnen Metallfolie eingesetzt und die Metallfolie vor oder nach dem Bestrahlen mit weitporigen Öffnungen versehen wird.

5

10

16

20

25

30

35

40

45

50

55

6

EP 0 325 752 A1

AGW2213

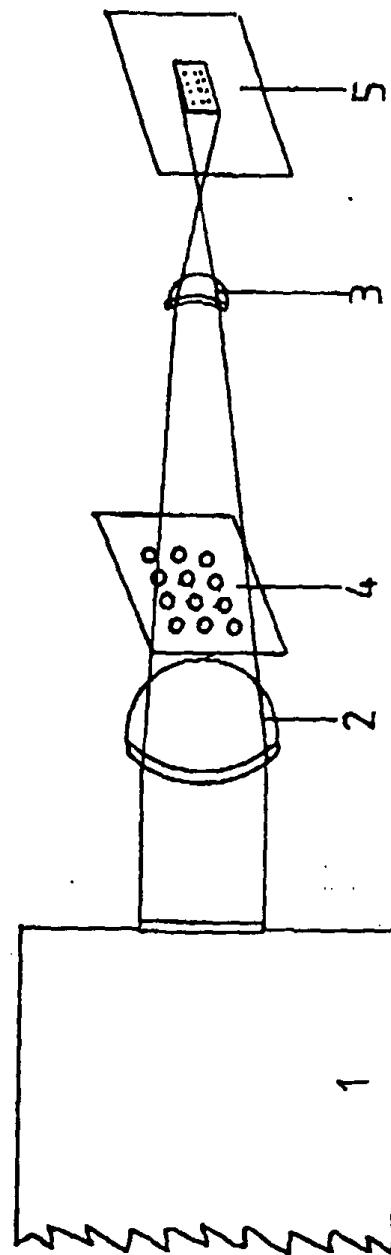
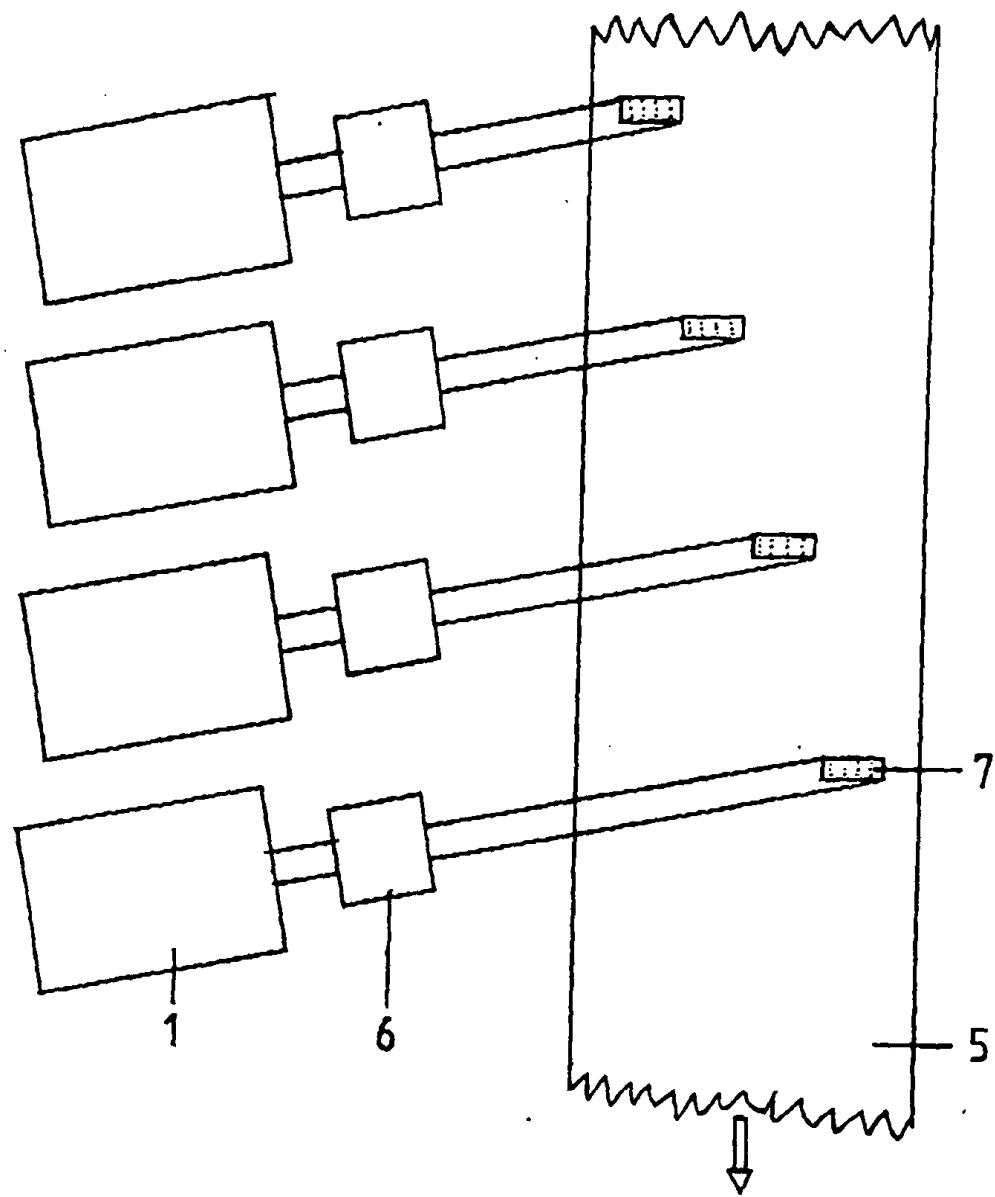


FIGURE 1

EP 0 325 752 A1

AGW2213



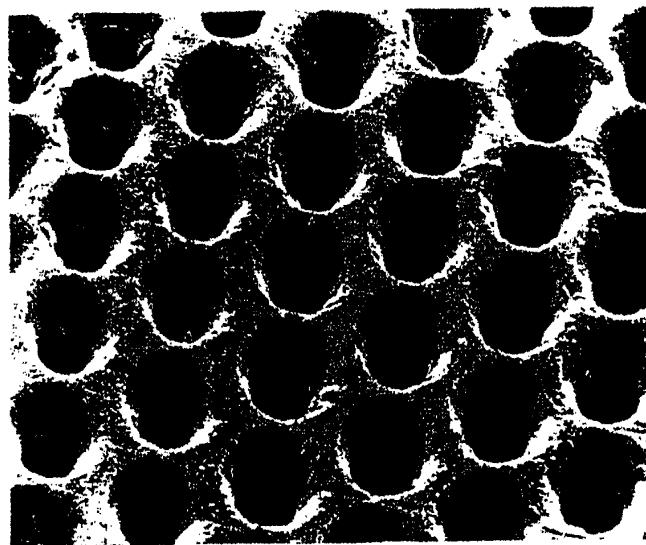
Figur 2

10/08/1999 19:11 18006661233

FAXPAT

EP 0 325 762 A1

AGW2213



Figur 3a



Figur 3b

EP 0 325 752 A1

AGW2213

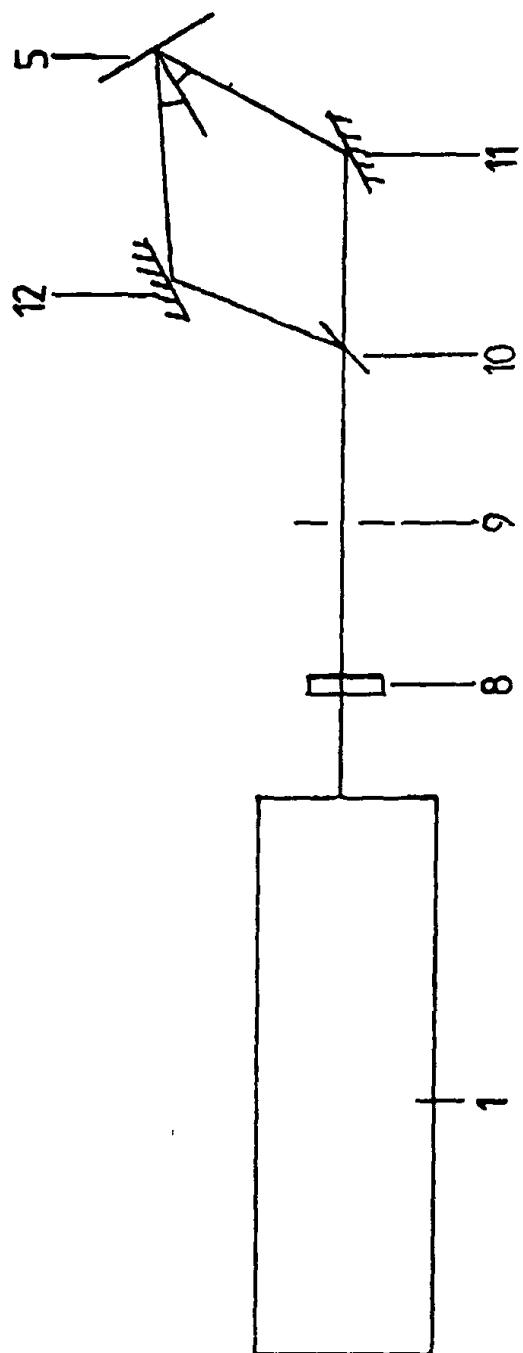


FIGURE 4

EP 0 325 752 A1

AGW2213



Figure 5

EP 0 325 752 A1

AGW2213

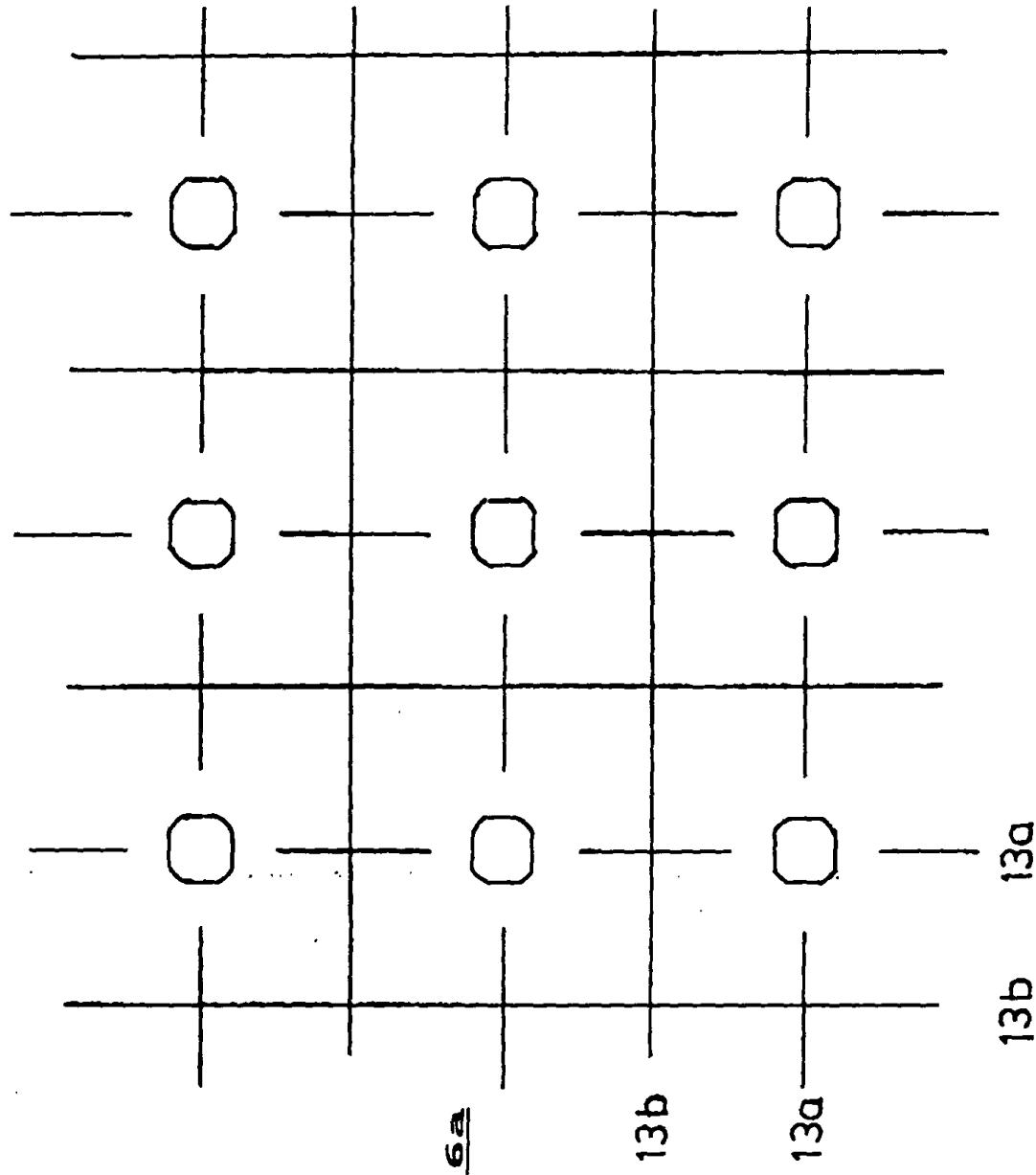


FIGURE 6a

EP 0 325 752 A1

AGW2213

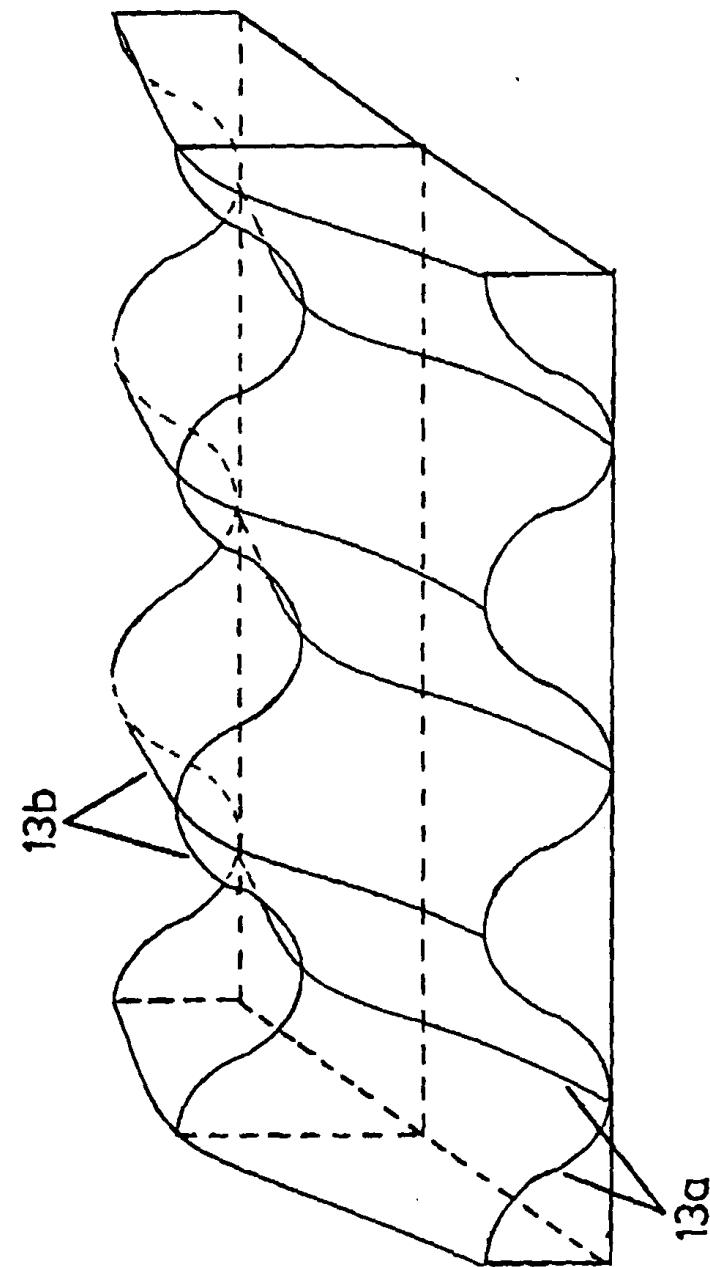


FIGURE 6b

Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 12 0802

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE									
Kategorie	Kenntzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrieb Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.3)						
Y	LASER FOCUS Nr. 5, Mai 1987, Seiten 54-70, Newtonville; TH.A. ZNOTINS et al.: "Excimer Lasers: an emerging technology in materials processing" * Seite 63, Spalte 1, Zeilen 3-18; Abbildungen 1,2,4,5 *	1,8	B 01 D 13/04 B 23 K 26/00						
X	idem ---	2-4,10							
Y	FERTIGUNG Nr. 2, 1972, Seiten 87-92, Bern; G. HERZIGER: "Materialbearbeitung mit Laserstrahlung" * Seite 91, Spalte 2, Zeilen 16-19, Spalte 3, Zeilen 1-3; Abbildung 10 *	1,8							
D,A	US-A-4 032 743 (A.R. ERBACH et al.) * Anspruch 1 *	8							
D,A	US-A-4 652 412 (C.A. CHIULLI) * Anspruch 1 *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.3)						
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Band 9, Nr. 226 (M-412)(1949), 12. September 1985; & JP - A - 60 82285 (INOUE JAPAX KENKYUSHO K.K.) 10.05.1985 * Abstract *	1,8	B 01 D 13/04 B 23 K 26/00						
A	DE-A-2 415 616 (FILTROX-MASCHINENBAU AG) * Ansprüche 1,2,15 *	1-4,8							
A	US-A-2 267 752 (H. RUSKA et al.) * Anspruch 6; Seite 2, Spalte 2, Zeilen 55-73 *	1							
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1"> <tr> <td>Suchort</td> <td>Abschlußdatum der Recherche</td> <td>Prüfer</td> </tr> <tr> <td>BERLIN</td> <td>20-03-1989</td> <td>CORDERO ALVAREZ M.</td> </tr> </table> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundzüge E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderer Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, über das zusammenhängendes Dokument</p>				Suchort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	BERLIN	20-03-1989	CORDERO ALVAREZ M.
Suchort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
BERLIN	20-03-1989	CORDERO ALVAREZ M.							